

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-089025

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

B32B 27/34
B65D 30/02
B65D 65/40

(21)Application number : 05-273273

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 24.09.1993

(72)Inventor : BIWAKI HIDEKAZU
HONDA HIROYUKI
KURIO HIROKI
OKUDA TOMOHISA
SAGUCHI TOSHIYASU

(54) POLYAMIDE TYPE MULTILAYERED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyamide type multilayered film consisting of at least three layers excellent in boiling resistance and retorting resistance, not lowering oxygen barrier properties and aroma retentivity even under high humidity conditions and having excellent mechanical strength.

CONSTITUTION: A polyamide type multilayered film consisting of at least three layers excellent in boiling resistance and retorting resistance, not lowering oxygen barrier properties and aroma retentivity even under high humidity conditions and having excellent mechanical strength can be obtained by laminating a mixed polyamide layer (A) formed from a compsn. prepared by adding an amorphous polyamide resin and/or an aromatic polyamide resin to an aliphatic polyamide resin and an aromatic polyamide layer (B) composed of an aromatic polyamide resin in the order of (A)/(B)/(A).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-89025

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/34		7421-4F		
B 6 5 D 30/02				
65/40	A			

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-273273

(22) 出願日 平成5年(1993)9月24日

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 枇把木 秀和

福島県安達郡本宮町大字荒井字恵向88番地

福島プラスチック株式会社内

(72) 発明者 本田 裕之

福島県安達郡本宮町大字荒井字恵向88番地

福島プラスチック株式会社内

(72) 発明者 栗生 裕樹

福島県安達郡本宮町大字荒井字恵向88番地

福島プラスチック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系多層フィルム

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、ボイル性、レトルト性に優れ、かつ多湿下でも酸素バリアー性、保香性が低下せず、しかも優れた機械的強度を有する少なくとも3層からなるポリアミド系多層フィルムを提供する。

【構成】 脂肪族系ポリアミド樹脂に非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系ポリアミド樹脂を含有してなる混合ポリアミド層 (A) と、芳香族系ポリアミド樹脂からなる芳香族系ポリアミド層 (B) とが、(A) /

(B) / (A) の順序で積層されてなる少なくとも3層構成であり、こうすることによりボイル性、レトルト性に優れ、かつ多湿下でも酸素バリアー性、保香性が低下せず、しかも優れた機械的強度を有するポリアミド系多層フィルムを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系多層フィルムにおいて、脂肪族系ポリアミド樹脂に非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系ポリアミド樹脂を含有してなる混合ポリアミド層（A）と、芳香族系ポリアミド樹脂からなる芳香族系ポリアミド層（B）とが、（A）／（B）／（A）の順序で積層されてなる少なくとも3層構成であることを特徴とするポリアミド系多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は包装用フィルムとして好適なポリアミド系多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリアミド系樹脂層を含む多層フィルムは各種散見される。例えば、ポリアミド系樹脂層／エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層／ポリアミド系樹脂層等の多層フィルムが、ガスバリアー性に優れているために、食品類のレトルト包装用材料、ボイル包装用材料等として多用されている。

【0003】

【発明の解釈しようとする問題点】 しかしながら、上記したポリアミド系樹脂層／エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層／ポリアミド系樹脂層からなる構成の多層フィルムは、多湿下では酸素ガスバリアー性及び保香性などが低下する傾向を有し、且つ耐ボイル性、耐レトルト性が充分でなく、更に、ボイル処理やレトルト処理を行なうとフィルムの白化や裂け易い等の問題があった。

【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、ボイル処理、レトルト処理に優れ、かつ多湿下でも、酸素ガスバリアー性、保香性などが低下せず、しかも優れた機械的強度を有しボイル処理、レトルト処理等を行なってもフィルムの白化や裂け等が発生しないポリアミド系多層フィルムを提供すべく種々検討を繰り返した結果、本発明に到達した。

【0005】 本発明の特徴とするところは、ポリアミド系多層フィルムにおいて、脂肪族系ポリアミド樹脂に非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系ポリアミド樹脂を含有してなる混合ポリアミド層（A）と芳香族系ポリアミド樹脂からなる芳香族系ポリアミド層（B）とが（A）／（B）／（A）の順序で積層されてなる少なくとも3層構成のポリアミド系多層フィルムである点にある。

【0006】 本発明に係る脂肪族系ポリアミド樹脂とはナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12等の他にナイロン6-66共重合体、ナイロン6-610共重合体等のコポリマー及びこれらの混合物等を例示することができ、主鎖もしくは側鎖に芳香族環を有しない構造のものならば特に制限はない。

【0007】 また非晶質系ポリアミド樹脂とは、結晶性

がないものか、或は結晶性の乏しいもの等を総称しており、一般には主鎖及び／又は側鎖等に芳香族環を有する半芳香族系ポリアミド樹脂等が例示できる。

【0008】 具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とヘキサメチレンジアミン等のジアミンとの共重合体、3元共重合体等を例示できるが、特に制限はない。こうした非晶質系ポリアミド樹脂からなるフィルム等は多湿下等での酸素ガスバリアー性に優れ、例えばある種の非晶質系ポリアミドフィルムは、例えば、厚み25 μ mフィルムの場合、0%RHでの酸素透過度が10～25cc/m²・24hr（23℃）、100%RHでの酸素透過度が17～25cc/m²・24hr（23℃）程度の値を確保することもできる。

【0009】 本発明に係る酸素ガスバリアー層（B）を構成する芳香族系ポリアミド樹脂とは、主鎖及び／又は側鎖に芳香族環を有する構造のものならば充分で、特に制限はなく、一般的にはメタもしくはパラキシリレンジアミンと炭素系が4～12程度のジカルボン酸とから重縮合されるポリキシリレン系重合体を例示できる。就中メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから合成されるポリメタキシリレンアジパミドが好適なものとして例示でき、かかる重合体は、低ガスバリアー性、低吸水性、低透湿性等の特徴を備えている。この際、脂肪族系ポリアミド樹脂と芳香族系ポリアミド樹脂をフレンドして用いても良く、その配合量も脂肪族系ポリアミド樹脂100重量部に対し、芳香族系ポリアミド樹脂3～90重量部の割合で配合された構成が好ましいが、特に制限されることはなく適宜にブレンドして用いれば良い。

【0010】 本発明に係るポリアミド系多層フィルムとしては、脂肪族系ポリアミド樹脂に非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系ポリアミド樹脂を含有してなる混合ポリアミド層（A）と、芳香族系ポリアミド樹脂からなる芳香族系ポリアミド層（B）とが（A）／（B）／（A）から成る少なくとも3層構成を備えていれば他はいかなる層構成であっても差し支えない。またかかる多層フィルムの厚みについては、特に制限はないが、通常は10～100 μ 、好ましくは12～75 μ 程度を例示できる。

【0011】 なお、前記した各ポリアミド系重合体中には、その他の適宜な第3成分が添加されていても一向にさしつかえない。また好ましいポリアミド系多層フィルムの構成としては、少なくとも3層以上、好ましくは3層～8層程度のものを例示できる。

【0012】 多層化する際には、（A）の上側、（A）と（B）の層間等に他の層や接着層等を積層、介在させてもよい。

【0013】 他の層として使用する樹脂は、特に制限はなく、各種の樹脂層を適宜に選択すればよい。通常用いられる樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂を例示できる。こうしたポリオレフィン系樹脂としては、例えばオ

10

20

30

40

50

レフィン類の単独重合体及び相互共重合体、他の共重合可能なモノマー、例えば他のビニル系モノマー等との共重合体及びこれ等の変性共重合体等を例示できる。

【0014】見体的には、例えば低密度から高密度に亘るポリエチレン（線状低密度ポリエチレンを含む）、ポリプロピレン、ポリブテン、これらの共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体や変性ポリオレフィン系樹脂及びこれらの混合物等が例示できる。

【0015】こうしたポリオレフィン系樹脂からなる層は、必要ならばヒートシール層として使用することも可能であり、便利である。更に変性ポリオレフィン系樹脂を層間に介在させると層間の接着力が向上させることもできる。

【0016】また、前記のポリアミド系樹脂以外のガスバリアー性樹脂も他の層に用いられる樹脂として例示できる。こうしたガスバリアー性を有する樹脂にはポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン-ビニルアルコール系共重合体（例えばエチレン含有量20～60モル%、けん化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物）、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等も例示できる。

【0017】本発明に係るポリアミド系多層フィルムを構成する各層の樹脂としては種々の組合せを採用することができるが、更に好ましい組合せを以下に例示する。具体的には、例えば、

A：脂肪族系ポリアミド樹脂に非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系ポリアミド樹脂を含有してなる混合ポリアミド系重合体

B：芳香族系ポリアミド樹脂からなる芳香族系ポリアミド重合体

C：変性ポリオレフィン系樹脂

D：オレフィン系重合体

E：A層、B層に用いる重合体以外のガスバリアー樹脂を表わすものとする。例えば、

A/B/A, A/C/B/C/A,

D/C/A/B/A, D/C/A/B/A/C/D,

E/C/A/B/A, E/C/A/B/A/C/E,

E/C/A/B/A/C/D, D/C/E/C/A/B/A,

E/C/D/C/A/B/A, A/C/D/C/B/A,

A/C/E/C/B/A, A/B/A/C/A/B/A

等を例示できる。上記の組合せにおいて、(C)をアイオノマー樹脂に代えたもの、又最外層を塩化ビニリデン系樹脂(E)にかえたもの、塩化ビニリデン系樹脂からなる層を更にコートしたもの、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリルニトリル系樹脂等を使用することもできる。

【0018】こうした多層フィルムの中でより好ましい

態様としては脂肪族系ポリアミド樹脂95～50重量%に非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系ポリアミド樹脂5～50重量%を含有する混合ポリアミド層

(A)と、芳香族系ポリアミド樹脂100重量%からなる芳香族ポリアミド層(B)とが、(A)/(B)/(A)の順序で積層される少なくとも3層構成を基本構成とするものを例示できる。

【0019】斯かるポリアミド系多層フィルムは、共押出等適宜の公知の装置を用い、例えば共押出Tダイ法によりフラット状もしくはインフレーション法によりチューブ状に成膜すればよいが、特に制限はない。

【0020】更に熱収縮性を付与するためには延伸を行う必要があり、延伸する方法としては、公知のチューブラ方式、同時二軸延伸、逐次下軸延伸、一軸延伸等の方法で行えばよい。延伸倍率も特に制限はなく、例えば縦横各々2.0～5.0倍、好ましくは2.5～4.0倍程度が例示できる。

【0021】熱収縮性は、特に制限はないが、例えば80℃での熱水に30秒以下浸漬したとき縦方向(軸方向)に20%以上、円周方向(縦方向に対して直角方向)に20%以上、好ましくは縦横共に25～40%程度の熱収縮率のものを好適なものとして例示できる。

【0022】延伸温度は、特に制限はないが、通常では50～150℃好ましくは60～120℃の温度が望ましい。更に、必要なら延伸に引続きそのままの状態か或は3～10%程度弛緩せしめた状態で、熱固定を行ってもよい。熱固定条件も、特に制限はないが、90℃以上、220℃以下で30秒以下が望ましい。

【0023】本発明に係る多層フィルムの用途としては、加工肉食品、レトルト食品、ボイル物食品等の食品用包装材料、その他各種の包装材料をあげることができ、また深絞り容器等に成形することも可能である。このように用途は各方面に渡っており、特に制限はない。

【0024】包装形態としては、ヒートシールによる袋状、或はクリップ等の金属により結索してもよく特に制限はない。チューブ状フィルムの場合には、所定寸法にカットして必要ならば一開口部をシールや結索してそのまま使用すればよい。

【0025】以上は本発明の好ましい実施態様を例示したままであり、本発明はかかる記載に制限されることなく、あらゆる実施態様を取ることは勿論である。以下、実施例に基づいて説明する。

【0026】

【実施例】

【0027】実施例1

ナイロン6からなる脂肪族系ポリアミド樹脂80重量%と非晶質系ポリアミド樹脂20重量%とをブレンドしてなる混合物層(A)と、メタキシリレンジアミンとアジピン酸から合成されたポリメタキシリレンジアミドからなる芳香族ポリアミド層(B)とが、(A)/(B)

／(A)の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押出せしめフラット状の3層フィルムを得た。次いで該フィルムを65℃のロール延伸機により3倍に縦延伸し、更に110℃雰囲気の特ンター延伸機により3.5倍に横延伸せしめ、引き続いて同テンターにより巾を4%程度弛緩せしめつつ210℃雰囲気中で熱固定した。こうして得られたポリアミド系多層フィルムの厚さは(A)／(B)／(A)=5/5/5、総厚み15μであった。

【0028】該フィルムの0%RH及び100%RHでの酸素ガスバリアー性、ボイル性(98℃×60分)、レトルト性(121℃×30分)、破断強度、破断伸度および保香性を表1に示す。更に、該フィルムは適宜な装置で粉碎し、この粉碎物を未使用のポリアミド系樹脂とブレンドし造粒して再使用することも可能であった。

【0029】実施例2

ナイロン6からなる脂肪族系ポリミド樹脂80重量%とメタキシリレンジアミンとアジピン酸から合成されたポリメタキリレンアジパミド20重量%とを混合してなる混合物層(A)以外は、実施例1と同様にして(A)／(B)／(A)構成のポリアミド系多層フィルムを得た。

【0030】該フィルムの0%RH、100%RHでの酸素ガスバリアー性、ボイル性(98℃×60分)、レトルト性(121℃×30分)、破断強度、破断伸度、および保香性を表1に示す。

【0031】実施例3

ナイロン6からなる脂肪族系ポリミド樹脂80重量%と非晶質系ポリアミド樹脂10重量%及びメタキシリレンアジパミド10重量%とを混合した混合層(A)以外は、実施例1と同様にして(A)／(B)／(A)構成のポリアミド系多層フィルムを得た。

【0032】該フィルムの0%RH及び100%RHでの酸素ガスバリアー性、ボイル性(98℃×60分)、レトルト性(121℃×30分)、破断強度、破断伸度、および保香性を表1に示す。

【0033】実施例4

ナイロン6からなる脂肪族系ポリミド樹脂40重量%と

非晶質系ポリアミド樹脂60重量%とを混合した混合層(A)以外は、実施例1と同様にして(A)／(B)／(A)からなるポリアミド系多層フィルムを得た。

【0034】該フィルムの0%RH及び100%RHでの酸素ガスバリアー性、ボイル性(98℃×60分)、レトルト性(121℃×30分)、破断強度、破断伸度、および保香性を表1に示す。

【0035】比較例1

ナイロン6からなる脂肪族系ポリアミド樹脂100重量%からなる脂肪族ポリアミド層(A)以外は、実施例1と同様にして(A)／(B)／(A)からなるポリアミド系多層フィルムを得た。

【0036】該フィルムは、121℃×30分のレトルト処理を施すと伸度が約60%程度低下する傾向を有するのでレトルト包装には適していない。該フィルムの0%RH及び100%RHでの酸素ガスバリアー性、ボイル性(98℃×60分)、レトルト性(121℃×30分)、破断強度、破断伸度、および保香性を表1に示す。

【0037】比較例2

ナイロン6樹脂70重量%に非晶質系ポリアミド樹脂30重量%を含有するポリアミド系重合体層(A)、エチレン含有量44モル%、けん化度99%以上のエチレン酢酸ビニル共重合体けん化称層(E)とが(A)／(E)／(A)の順序になるようにする以外は実施例1と同様にして多層フィルムを得た。

【0038】該フィルムの0%RHでの酸素ガスバリアー性は3cc/m²/24hr(20℃)、100%RHでの酸素ガスバリアー性は40cc/m²/24hr(20℃)であった。95℃30分のボイル及び121℃30分でのレトルト処理を施すと白化が発生し易く、ボイル包装及びレトルト包装には適していなかった。

【0039】該フィルムの0%RH及び100%RHでの酸素ガスバリアー性、ボイル性(98℃×60分)、レトルト性(121℃×30分)、破断強度、破断伸度、および保香性を表1に示す。

【0040】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
酸素透過度 cc/m ² 24hr, 20℃	0%RH	18	18	18	17	18	3
	100%RH	20	20	20	19	20	40
耐レトルト性 (121℃×30分)		○	○	○	○	×伸度 低下	× 白化
耐ボイル性 (98℃×60分)		○	○	○	○	○	× 白化
破断強度 (kg/cm ²)	M D	2500	3200	2600	3200	3000	2000
	T D	3200	3800	3400	3800	3600	2600
破断伸度 (%)	M D	140	130	130	130	130	140
	T D	85	80	85	80	80	85
保香性	0%RH	○	○	○	○	○	○
	100%RH	○	○	○	○	○	×

(○ … 良好, × … 不良)

【0041】

【発明の効果】本発明のポリアミド系多層フィルムは、表面層に脂肪族系ポリアミド樹脂と非晶質系ポリアミド樹脂及び／又は芳香族系樹脂との混合物からなる層、中間層に特定の芳香族ポリアミド系重合体層を用いるため、多湿下での酸素ガスバリアー性、保香性が良好であり、しかも耐ボイル性、耐レトルト性が向上するため、今後の各種の包装材料として好適に用いることができるものである。

【0042】例えば、包装物を食肉類とする場合は、耐ボイル性、耐レトルト性が良好でありしかも、多湿下でもガスバリアー性、保香性等が低下しない格別優れた効*

* 果があり、従来の、例えばポリアミド系樹脂層／エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物層／ポリアミド系樹脂層からなる構成の多層フィルムよりも好適な包装材料として用いることが可能である。更に、本発明のポリアミド系多層フィルムは今後、食肉類包装資材以外の広い分野での用途拡大が期待される。

【0043】また、本発明のポリアミド系多層フィルムは、使用目的を完了して廃棄される廃棄物を、例えば適宜な装置で粉碎し、未使用のポリアミド系樹脂とブレンドしたブレンド物、もしくはブレンド後造粒せしめたたペレットにして再使用できる効果もある。

フロントページの続き

(72)発明者 奥田 智久
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社守山工場内

(72)発明者 佐口 敏康
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番地12号
梅田センタービル グンゼ株式会社プラス
チック事情部開発課内